

金屬材料活用事典

An Encyclopedia of Metallic Material

SUN
CHOH

④超急冷材料技術

1. 急冷凝固法

金属の急冷凝固が注目を浴びるようになった発端は、1960年代に Duwez が図 1 に示すガン法¹⁾によって、少量の液体金属を冷却板上に噴射して急冷凝固したことに始まった。その後、金属の液滴を冷却板で挟むピストン・アンビル法²⁾、カタパルトで打出した液滴を冷却板に衝突させるカタパルト法³⁾なども考案されて、急冷凝固片の特性が盛んにしらべられた。急冷凝固による金属組織の特徴としては、合金元素の固溶限の拡大、アモルファス相や非平衡相の生成、過共晶組成における初晶の晶出の抑制、共晶化合物の微細化、デンドライトまたはセル組織の微細化、結晶粒の微細化、成分偏析の抑制などが知られている。鑄塊に比べて百万倍も速い冷却速度で凝固した小さな急冷凝固片を対象とした研究結果は、実用材料の開発へと発展し、約 10^5K/s を越える超急冷によって得られるアモルファス相を利用した機能材料な

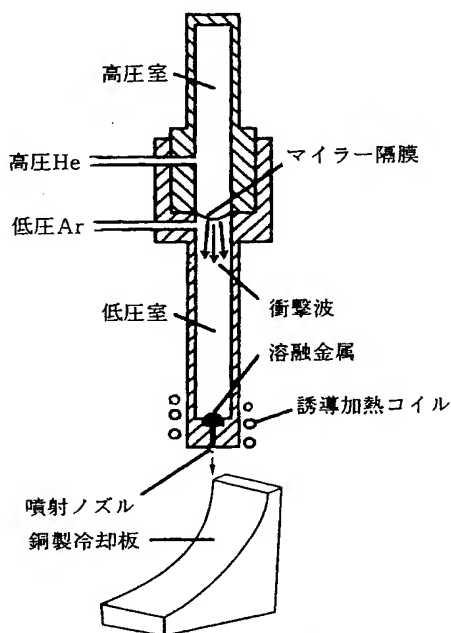


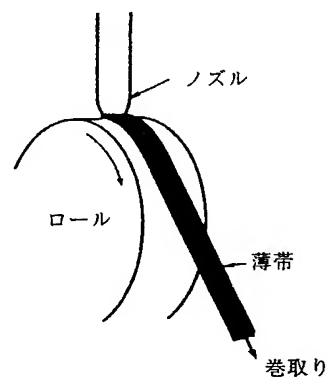
図1 急冷凝固リボンを作製するガン法

どが製造されている。また、晶出化合物の微細化や過飽和固溶体からの析出、あるいはアモルファス相からの結晶組織の析出によって高い強度を示す構造材料が粉末冶金法によって開発されている。

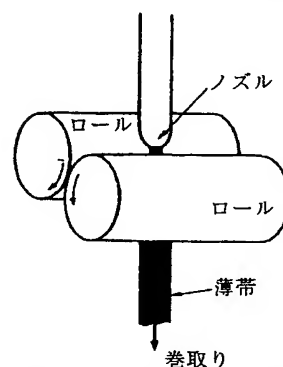
2. 板材や細線の急冷凝固材

(1) ロール法による急冷凝固薄帯 (Spin Cast)

合金溶湯を冷却材であるロールに接触させて均一形状の薄帯や薄板が作製される。ノズル孔から流出する合金溶湯を回転ロール上で凝固させる単ロールスピニング法(図2(a))と、合金溶湯を回転ロール間に挟んで凝固させる双ロールスピニン



(a) 単ロールスピニング法



(b) 双ロールスピニング法

図2 急冷凝固薄帯のロールによる作製

【出典】土井稔，宮崎享：「金属」，3月号，アグネ，1988，6P.

グ法 (図 2 (b)) がある。双ロール法では両面から加圧されながら冷却するため板厚精度に優れた材料となるが、単ロール法に比べて製造条件の制御が難しい、広幅の材料が製造できない、加工組織となるなどの欠点がある。現在、オーディオ機器の磁気ヘッド材料などに用いられているアモルファス薄帯製造の主流は単ロール法である。単ロール法が考案された当初はノズルの開口形状は単孔であり、幅が10mm以下の薄帯であったが、開口形状を矩形孔としてノズルをロール表面に極めて近づける (1mm以下) などの技術的な改良によって、約200mm幅で板厚が $30\mu\text{m}$ 程度のアモルファス薄帯が量産されている。単ロール法では、図 3 に示す、ロール表面とノズル開口部との間に形成される溶湯溜まり (パドル) の制御が、薄帯製造において極めて重要である。矩形孔ノズルを用いた鉄基アモルファス材料の作製における、ロール表面速度とパドルの回転方向長さを図 4 に、得られた板の厚さおよび幅との関係を図 5 に示す⁴⁾。

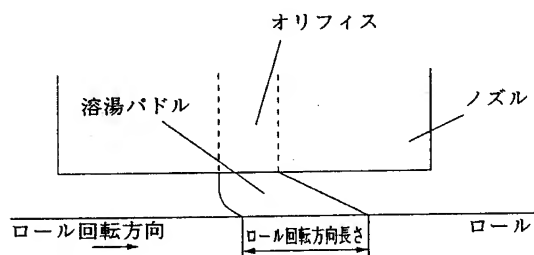


図3 ロールとノズルの間に形成されるパドル

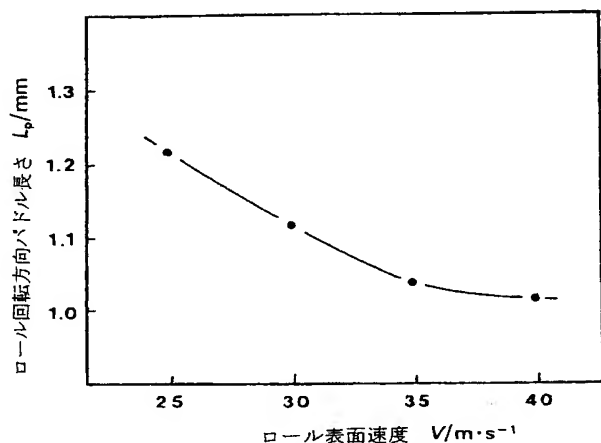


図4 ロール表面速度とパドルのロール回転方向長さの関係

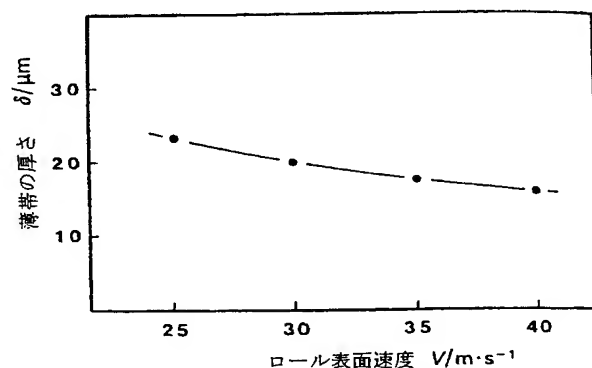


図5 ロール表面速度と薄厚さの関係

ロールの速度が増加すると回転方向長さは短くなる。すなわち、ロールが溶湯中を通過する時間が短くなるので板厚が薄くなる。

(2) 直接鑄造圧延法による板材

連続鑄造法の一つである双ロール鑄造法は、一対の回転ロール間隙に溶湯を注いで板を直接鑄造して圧延する方法であり、連続的に板厚10mm程度までのアルミニウム板の製造に用いられている。工業的には、図6および図7にそれぞれの概略図を示す、3C法⁵⁾およびHunter-engineering法⁶⁾が著名である。凝固冷却速度は 10^2K/s レベルであるが、熱間圧延工程なしに冷間圧延前の板が製造され、作業工程が簡素化される。また、鑄塊に比べての速い凝固冷却速度によって、溶質元素は

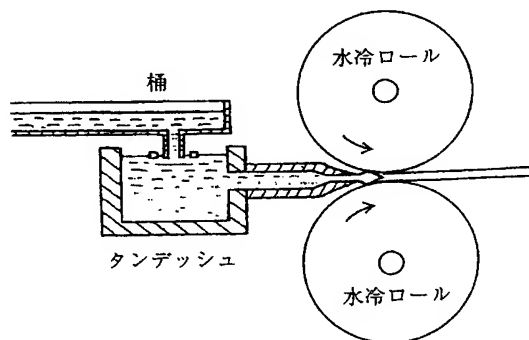


図6 3C法の概略図

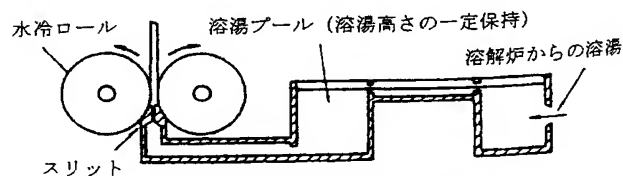


図7 Hunter-engineering法の概略図

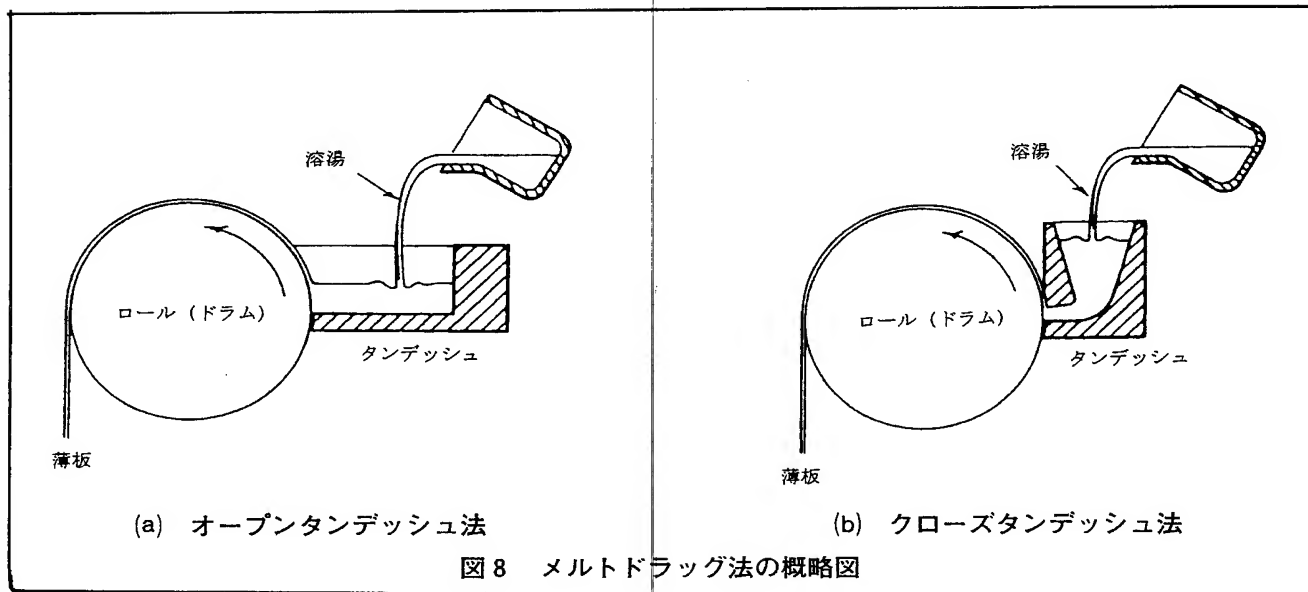


図8 メルトドラッグ法の概略図

強制固溶する、結晶粒は微細化するなどの組織上の効果もある。しかし、板の表面性状が劣ることや、合金系においては板厚方向中心部に溶質が偏析し易い、DC 鋳塊製造に比べて生産効率が低いなどが問題点である。現在、純アルミニウム箔用コイルの製造方法として欧米中心に利用されている。

(Strip Cast)

(3) メルトドラッグ法による急冷薄板材

メルトドラッグ法は、溶湯を回転する単ロールで引出しながら連続的に凝固させて、厚さが0.5mm から数 mm の薄板を製造する技術である。溶湯溜まり (タンデッシュ) の形状によって図8 (a)のクローズタイプと(b)のオープンタイプがある⁷⁾。ロール面に溶湯圧が付加されるクローズタイプの方が薄板の製造に適しているが、溶湯溜まりの位置、ロールとの間隙など、材料の製造因子の制御は複雑となる。冷却速度はおよそ $10^2 \sim 10^4 \text{ K/s}$ であり、組織の微細化、工程の省力化、難加工材の作製などの利点がある。メルトドラッグ法では、ロール接触面に比べて自由凝固面の冷却速度は遅く、板厚方向において凝固組織は不均一となる。また、自由凝固面の表面性状がロール接触面に比べて良好でなく、板厚精度も低くなるが、この問題点は溶湯から引出された直後の未凝固層を成形ロールで成形することによって改善される⁸⁾。また、二つの溶湯溜まりを上下に設置することによって、界面の密着強さが高いクラッド材を作製することができる⁹⁾。

(4) 回転液中紡糸法による急冷凝固細線

細い溶湯流を回転するロールなどの固体表面で急冷凝固させると、連続したリボン状の細線が製造される。円形断面の急冷凝固細線は液体中で凝固させることによって得られる。溶湯をジェット流として静止液体中に噴出すると、液体の抵抗によってジェット流が乱れるため、連続線とはならない。連続線を作製するには、冷却液体を運動させて、その速度を溶湯噴射速度とほぼ等しくすることが重要である。自由落下する冷却液体中に溶湯を噴出して急冷凝固細線を製造する Kavesch 法¹⁰⁾では、冷却液体の速度が遅いため大きな冷却速度は得られない。また、冷却液体の流れが安定しないため細線の直進性にも欠けことから実用的でない。図9に概略図を示す回転液中紡糸法¹¹⁾では、回転するドラム内面に遠心力を利用して冷却液体の安定な回転層を形成させ、この液中に溶湯のジェット流を噴出する。回転液層に対するジェット流の入射角を小さくすると高品質の

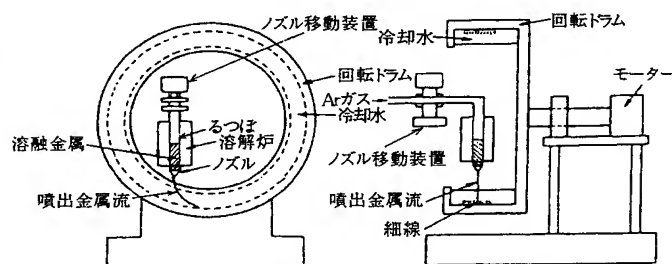


図9 回転液中紡糸法の装置

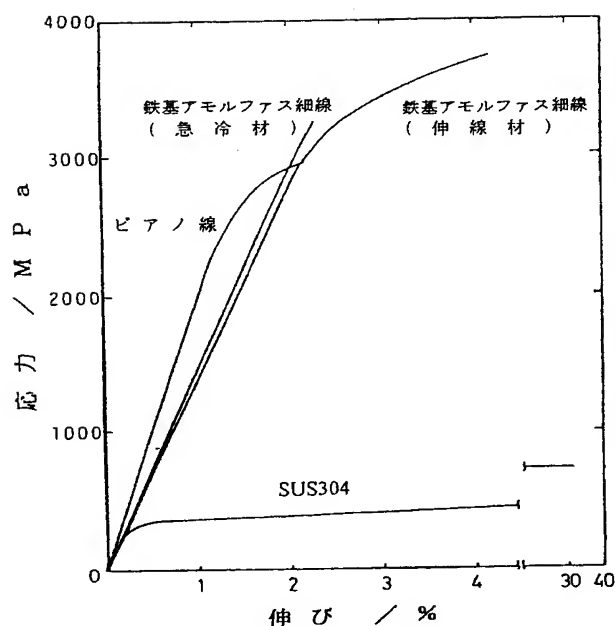


図10 鉄基アモルファス細線の応力-伸び曲線

連続した急冷凝固細線が得られる。回転液中紡糸法における細線の直径は噴出ノズル孔径により決まり、溶湯流を高速で安定して噴出できる最小ノズル孔径は $80\mu\text{m}$ 程度が限界である。回転液中紡糸法の実用化例としては、強度、靱性、疲労強度、耐食性に優れた鉄基アモルファス細線の製造があり、その応力-伸び曲線をピアノ線等と比較して図10に示す¹²⁾。

回転液中紡糸装置はバッチ式であり、一定量の溶湯から凝固した細線がドラムの内側に巻取られた後に装置を止めて、外部に巻取らなければならない。生産向上を目的としてドラムを停止せずに細線をドラムの外で巻取する方法が考案されている。ドラム内側にマグネトロローラを設置して磁力で細線を引きつけて装置外部に巻取する方法¹²⁾や、回転ドラムをドラム軸に対して直角に2分割して、両者の間に設けたスリットから冷却液の流出を最小限に抑えながら、遠心力によって細線を取り出す技術がある¹³⁾。

4. 粉末冶金法による急冷凝固材

粉末冶金 (Powder Metallurgy : P/M) 法の大きな魅力は、粉末を固化成形することによって、

直接最終製品形状が得られることであり、複雑形状品や難加工材料製品の生産に適している。また、溶解・铸造 (Ingot Metallurgy : I/M) 材の合金組成の選択においては、平衡状態図に基づく制約を受けるが、P/M法ではその制約が少なく、自由に合金成分を選ぶことができる。急冷凝固効果によって合金偏析が少なく微細組織となる粉末の特徴を生かして、高合金組成で微細組織による高強度化をねらった、新しい合金材料の開発と実用化が多く合金系で行われている。

図11に Al-8 mass% Fe 合金における、凝固冷却速度とデンドライトセルサイズの関係の上に各種の凝固技術を記す。従来材 (I/M 材) の出発材料である DC 鋳塊より速い冷却速度で凝固する、双ロール直接铸造圧延法、メルトドラッグ法、スプレイフォーミング法にくらべて、粉末の凝固冷

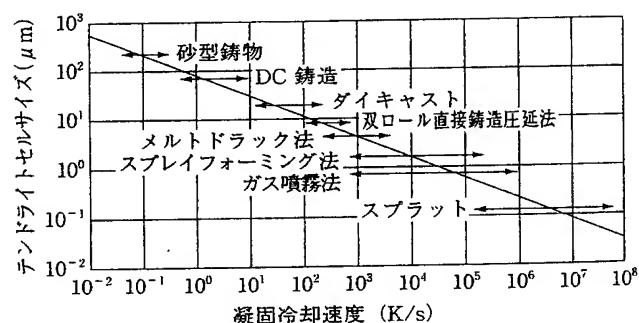


図11 Al-8% Fe 合金のデンドライトセルサイズと凝固冷却速度の関係

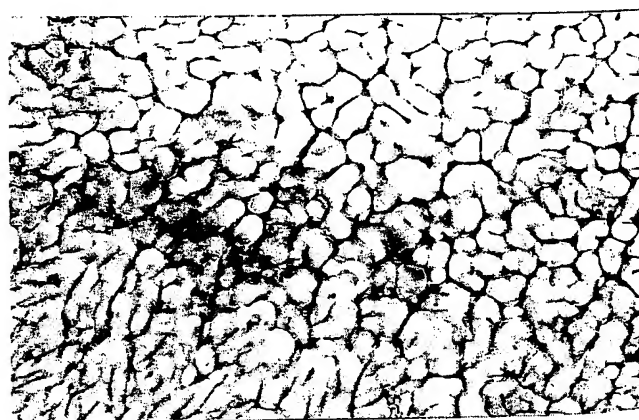


写真1 Al-Fe 合金の急冷凝固組織

●購買に関するお問い合わせ先

TEL (03) 3366-1414 産業調査会 マーケティングセンター

金属材料活用事典

1999年 8 月 2 1 日 初版第 1 刷

編 集 金属材料活用事典編集委員会

発行人 平野 陽三

発行所 株式会社産業調査会 事典出版センター

〒107-0052 東京都港区赤坂 1 - 1

電 話 (03) 3586-5501

印 刷 株式会社平河工業社

製本所 株式会社関本製本社

定 価 29,800円 (消費税別)

©1999 SANGYO CHOSAKAI ISBN4-88282-541-4 C3557

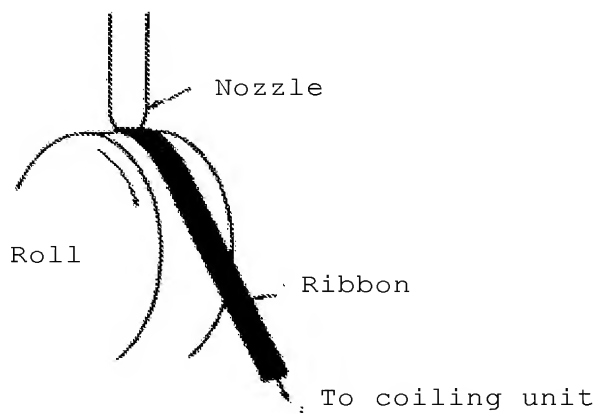
不許複製・禁無断転載

<万一乱丁・落丁がございましたらお取り替えいたします>

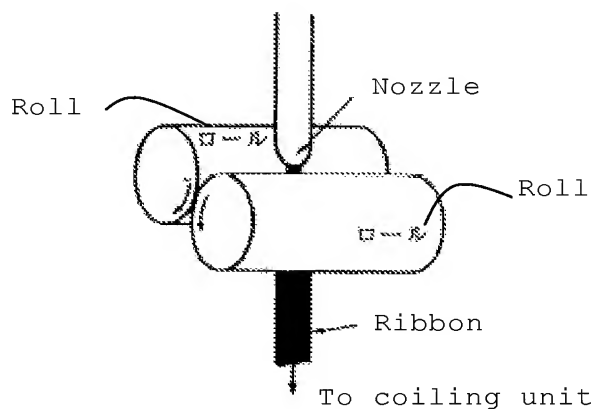
2. Rapidly-solidified materials of plate and thin line

(1) Rapidly-solidified ribbon by roll method

Ribbons and thin plates which are uniform in shape are prepared by causing alloy melt to contact a roll which is a cooling member. The single roll spinning method (Fig. 2(a)) that causes an alloy melt flowing out of a nozzle orifice to be solidified on a roll in rotation and the double roll spinning method (Fig. 2(b)) that causes the alloy melt to be solidified by having it nipped between rolls in rotation are available.



(a) Single roll spinning method



(b) Double roll spinning method

Fig. 2 Preparation of quench solidified ribbon with roll

[Source] Minoru Doi and Toru Miyazaki "Metal", March issue, Agne, 1988,

Though the double roll spinning method produces a material excelling in accuracy of plate thickness because the method cools the alloy melt while pressing the melt from both surfaces, the method suffers from the shortcomings of encountering difficulty in controlling the conditions of manufacture as compared with the single roll spinning method, giving rise to a worked structure and being incapable of manufacturing ribbons of large width. At present, the single roll spinning method predominates in all methods available for the manufacture of amorphous ribbons which are used as in magnetic head materials of audio devices. In the early stage of the innovation of the single roll spinning method, the nozzle had a single orifice as regards the shape of opening and the ribbon fabricated by using the nozzle had a width of 10 mm or less. Owing to such technical improvements as were directed to forming the orifice in a rectangular shape and enabling the nozzle to approach extremely (1 mm or less) to the roll surface, amorphous ribbons measuring about 200 mm in width and about 30 μ m in thickness are now being mass produced. In the single roll spinning method, the control of the paddle which is formed between the roll surface and the nozzle orifice part as shown in Fig. 3 is very important for the production of the ribbon. The relation between the roll surface speed and the length of the paddle in the direction of rotation is shown in Fig. 4 and the relation between the thickness and the width of the produced ribbon is shown in Fig. 5, which were determined during the preparation of an iron-based amorphous material by the use of a rectangular nozzle⁴⁾.

The length in the direction of rotation decreases in proportion as the speed of the roll increases. That is, the thickness of the ribbon decreases because the time required for the roll to pass through the melt is shortened.

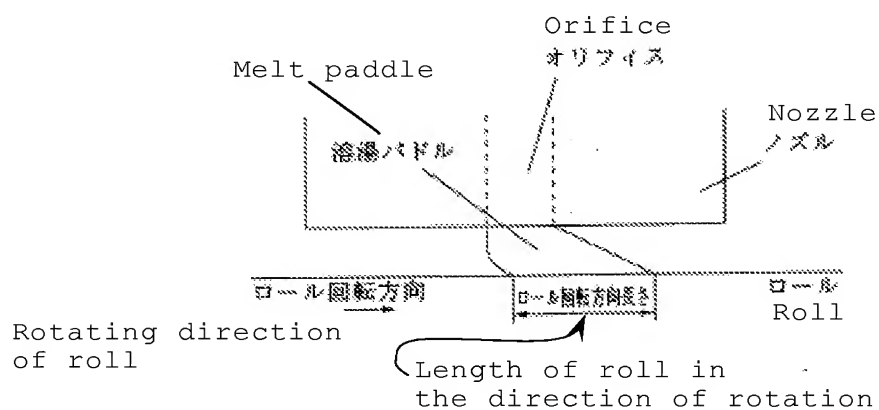


Fig. 3 Paddle formed between the roll and the nozzle

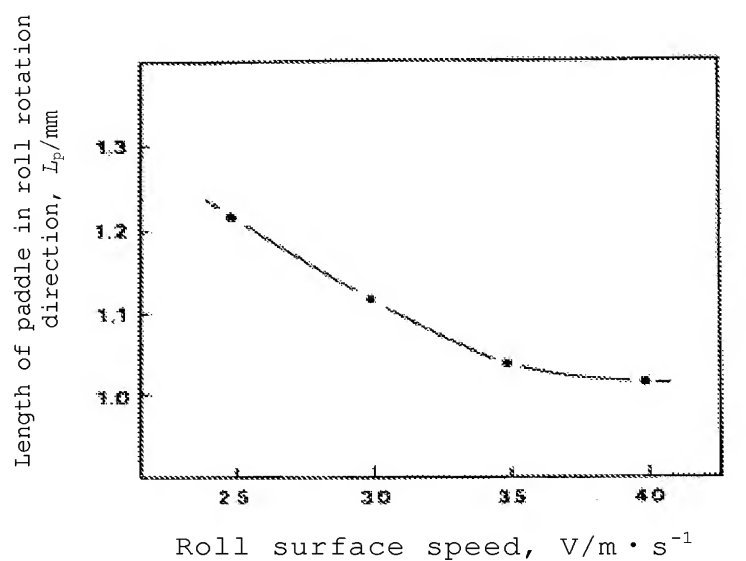


Fig. 4 Relation between roll surface speed and length of paddle in the direction of roll rotation

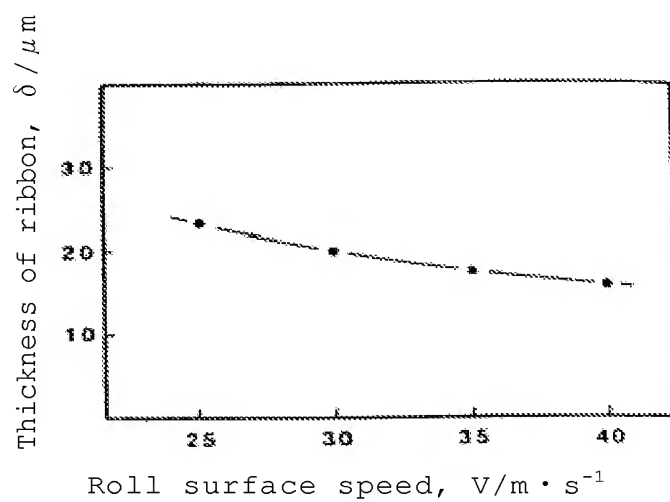


Fig. 5 Relation between roll surface speed and ribbon thickness

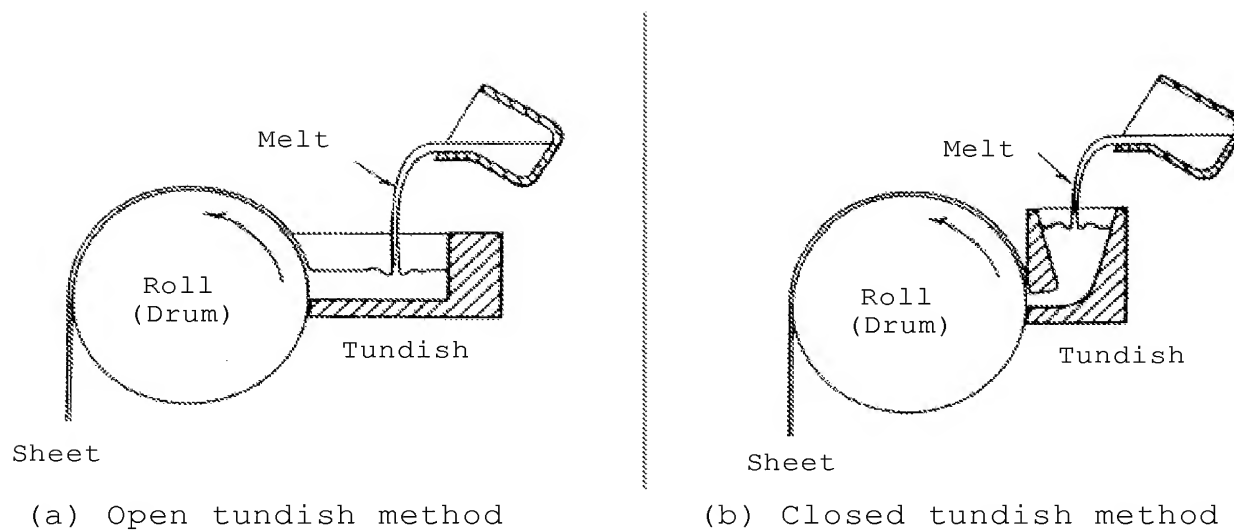


Fig. 8 Schematic diagram of melt drag method

(3) Rapidly-solidified sheet by the melt drag method

The melt drag method is a technique for producing a sheet of a thickness of from 0.5 to several mm's by drawing out a melt with a single roll in rotation and continuously solidifying the melt in motion. The tundishes are classified by the shapes thereof into the closed type of (a) and the open type of (b) illustrated in Fig. 8. Though the closed type which causes the melt to be applied to the roll surface fits the manufacture of a sheet, it complicates the control of such factors of manufacture of material as the position of the tundish and the gap from the roll. The cooling speed which is approximately $10^2 \sim 10^4$ K/s offers such advantages as refine the texture, save the labor involved in the process of manufacture, and enable preparation of a difficult-to-form material. The melt drag method suffers the cooling speed to decrease on the free solidified surface as compared with the roll contact surface and deprives the solidified texture of uniformity in the direction of the thickness of the ribbon. Further, the free solidified surface is less favorable in surface properties and in precision of sheet thickness than the roll contact surface. This problem, however, is improved by causing the unsolidified layer to be shaped with a forming roll immediately after it has been drawn out from the melt⁸⁾. By having two tundishes installed one on top of the other, it is made possible to prepare a clad material which abounds in bond of adhesion in the interface⁹⁾.

An Encyclopedia of Metallic Material

August 21, 1999

First print of first edition

Editor Editorial Committee of An Encyclopedia
of Metallic Material

Publisher Youzou Hirano

Publishing firm Encyclopedia Publishing Center of
Industrial Research Center of Japan
〒107-0052 Akasaka 1-1, Minato-ku,
Tokyo

Tel: (03)3586-5501

Printer Hirakawa Kogyosha Kabushiki Kaisha

Bookbinder Sekimoto Seihonsha Kabushiki Kaisha